

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-100319

(43)Date of publication of application : 12.04.1994

(51)Int.Cl.

C01G 55/00
B01J 23/89

(21)Application number : 04-275019

(71)Applicant : TOYOTA CENTRAL RES & DEV LAB INC
TOYOTA MOTOR CORP

(22)Date of filing : 18.09.1992

(72)Inventor : TSUJI RYUSUKE
SAKANO KOJI
SUGIURA MASAHIRO
UENO HIDEAKI
MIZUNO TATSUJI

(54) MULTIPLE OXIDE WITH PEROVSKITE STRUCTURE AND ITS PRODUCTION

(55) Abstract:

PURPOSE: To provide the subject multiple oxide high in catalytic activity and adsorptive activity etc.

CONSTITUTION: The objective multiple oxide with perovskite structure of formula $M_1M_2X-M_3O_3$ (M_1 is La, Sr, Ce, Ba or Ca; M_2 is Co or Fe; M_3 is Pt or Pd; $0.005 \leq X \leq 0.2$) can be obtained by the following method: an aqueous solution of (A) nitrates or acetates of the constituent metallic elements of the above multiple oxide and (B) citric acid is evaporated to dryness to form a citric acid complex which is then heated in a vacuum or an inert gas atmosphere at $\geq 350^\circ \text{C}$ into a preliminarily baked form, which is then baked in an oxidative atmosphere, thus affording the objective multiple oxide where $\geq 90\text{wt.}\%$ of the M_3 metal (Pt or Pd) exist in the crystal lattice.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the
examiner's decision of rejection or application

converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of
rejection][Date of requesting appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] M1 M2 1-X M3 X O3 (the inside of a formula, and M1 -- a lanthanum --) At least one sort in strontium, a cerium, barium, and calcium, M2 the inside of cobalt and iron -- at least -- on the other hand -- M3 In the perovskite type structure multiple oxide shown the inside of platinum and palladium -- at least -- on the other hand -- coming out -- it is -- X -- $0.005 \leq X \leq 0.2$ -- it is -- M3 in the above-mentioned formula An element is a perovskite type structure multiple oxide characterized by the 90% or more existing in a crystal lattice.

[Claim 2] M1 M2 1-X M3 X O3 (the inside of a formula, and M1 -- a lanthanum --) At least one sort in strontium, a cerium, barium, and calcium, M2 On the other hand, it is M3 of cobalt and the iron at least. It is at least one of platinum and the palladium. X -- $0.005 \leq X \leq 0.2$ -- it is -- with the 1st process which prepares the water solution which dissolved the salt and citric acid of the metallic element which constitutes the perovskite type structure multiple oxide shown The 2nd process which forms the complex of the above-mentioned metallic element and a citric acid by drying the above-mentioned water solution, The 3rd process which carries out temporary baking by heating the above-mentioned complex above 350 degrees C among a vacuum or inert gas, The manufacture approach of the perovskite type structure multiple oxide characterized by consisting of the 4th process which forms a perovskite type structure multiple oxide by calcinating the above-mentioned temporary baking object by the oxidizing atmosphere.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] This invention relates to the perovskite type structure multiple oxide which can be used for the adsorbent of harmful matter, such as catalysts for combustion, such as a catalyst for emission gas purification, and natural gas, or nitrogen oxides, etc., and its manufacture approach.

[0002]

[Description of the Prior Art] It is supposed that noble-metals elements, such as platinum and palladium, are effective in the adsorbent of organic substances, such as catalysts for combustion, such as a catalyst which removes harmful matter, such as nitrogen oxides contained in the exhaust gas discharged from an internal combustion engine or works, a hydrocarbon, and a carbon monoxide, by oxidation, reduction, etc., natural gas, and synthesis gas, or nitrogen oxides.

[0003] Recently, what included the above-mentioned noble-metals element during the crystal of perovskite type structure attracts attention. This perovskite type structure is one gestalt of the crystalline form looked at by the multiple oxide.

[0004] If a noble-metals element is included in the crystal lattice of this structure, a noble-metals particle will make it detailed, degree of dispersion will improve, and in order that the lattice defect which contributes to catalytic activity and adsorption activity may generate moderately further, properties, such as the catalytic activity of a noble-metals element and adsorption activity, improve.

[0005] As a perovskite type structure multiple oxide which has such a property conventionally, the thing of the structure shown by chemical formula $M1 M2 1-X M3 X O3$ (the inside of a formula and M1 are [cobalt, iron, aluminum, and M3] noble-metals elements as for rare earth elements, such as a lanthanum and a cerium, and M2) is proposed (JP,50-83295,A, JP,2-169033,A, JP,3-131342,A, JP,3-200058,A).

[0006] For example, the catalyst which consists of this perovskite type structure multiple oxide can remove the harmful matter in a certain amount of exhaust gas. However, the purification criteria of exhaust gas become severe further, and this conventional seed catalyst of purification activity is more insufficient than the problem of environmental pollution is aggravating in recent years.

[0007]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] Then, this invention persons examined the existence-in crystal lattice of noble-metals element gestalt especially about the conventional perovskite type structure multiple oxide, in order to solve the cause.

[0008] According to it, by the conventional thing, it became clear that there are few amounts of the noble-metals element contained in the crystal lattice of perovskite type structure as 85% or less. If the rate that a noble-metals element exists in a crystal lattice is low, the particle of the noble-metals element which did not enter into the crystal lattice will not make it detailed, but will serve as floc of about 40A size. Therefore, degree of dispersion of the noble-metals element in a multiple oxide does not increase, and properties, such as catalytic activity, do not improve.

[0009] this invention persons repeated examination further, and the noble-metals element's in above-mentioned crystal lattice existence gestalt considered that they were related to preparation of a multiple oxide, and they paid their attention also about the manufacture approach of a multiple oxide.

[0010] Manufacture of the conventional multiple oxide uses as a start raw material the metal simple substance of the metallic element which constitutes the chemical formula of the (a) above-mentioned perovskite type structure or an oxide, a hydroxide, and a metal salt. The mixed water solution of the nitrate of the approach of mixing these powder and calcinating after that or the (b) above-mentioned metallic element is infiltrated into catalyst support. It is carried out by the approach of forming a citric-acid complex using the approach of carrying out a postheat treatment, and the mixed solution which added the citric acid to the salt (a nitrate or

acetate) of the (c) above-mentioned metallic element, and calcinating after that etc.

[0011] Since mixing becomes inadequate in powder mixing of (a), it becomes difficult for a configuration element to distribute to homogeneity. Therefore, the rate that a noble-metals element exists in a crystal lattice does not increase, but the highest also becomes about 85%.

[0012] Moreover, when using the mixed water solution of the nitrate of the metallic element of (b), a metal ion becomes unstable in this water solution, and the concentration nonuniformity of a heavy element and a light element and sedimentation arise. Therefore, ununiformity-ization of a noble-metals element arises at the desiccation process after sinking into catalyst support, and the rate of crystallization at the time of baking falls. Moreover, the rate that a noble-metals element exists in a crystal lattice will also fall.

[0013] Moreover, when forming the citric-acid complex of the metallic element of (c), by the time it forms and calcinates a citric-acid complex, in order to decompose a citric-acid complex thermally, it is heating at 200-300 degrees C among a vacuum. However, since this heating is insufficient, the salt (a nitrate or acetate) of the metallic element which is a start raw material will remain. Therefore, diffusion of the metal ion before crystallization will not be performed smoothly, but the rate that a noble-metals element exists in a crystal lattice will fall.

[0014] Thus, the multiple oxide of the conventional perovskite type structure has a problem in an existence-in crystal lattice of noble-metals element gestalt, and its properties, such as catalytic activity at the time of using it for a catalyst and adsorption activity, do not improve.

[0015] This invention is made in view of the trouble of the above-mentioned conventional technique, and aims at offering the perovskite type structure multiple oxide excellent in properties, such as catalytic activity and adsorption activity, and its manufacture approach.

[0016]

[Means for Solving the Problem]

(Configuration of the 1st invention) The perovskite type structure multiple oxide (it considers as the 1st invention) of this invention $M1 M2 1-X M3 X O3$ (the inside of a formula, and M1 -- a lanthanum --) At least one sort in strontium, a cerium, barium, and calcium, M2 the inside of cobalt and iron -- at least -- on the other hand -- M3 In the perovskite type structure multiple oxide shown the inside of platinum and palladium -- at least -- on the other hand -- coming out -- it is -- $X -- 0.005 \leq X \leq 0.2$ -- it is -- M3 in the above-mentioned formula An element is characterized by the 90% or more existing in a crystal lattice.

[0017] (Configuration of the 2nd invention) The manufacture approach (it considers as the 2nd invention) of the perovskite type structure multiple oxide of this invention $M1 M2 1-X M3 X O3$ (the inside of a formula, and M1 -- a lanthanum --) At least one sort in strontium, a cerium, barium, and calcium, M2 On the other hand, it is M3 of cobalt and the iron at least. It is at least one of platinum and the palladium. $X -- 0.005 \leq X \leq 0.2$ -- it is -- with the 1st process which prepares the water solution which dissolved the salt and citric acid of the metallic element which constitutes the perovskite type structure multiple oxide shown The 2nd process which forms the complex of the above-mentioned metallic element and a citric acid by drying the above-mentioned water solution, the 3rd process which carries out temporary baking by heating the above-mentioned complex above 350 degrees C among a vacuum or inert gas, and the above-mentioned temporary quenching -- it is characterized by consisting of the 4th process which forms a perovskite type structure multiple oxide by calcinating an adult by the oxidizing atmosphere.

[0018]

[Function]

(Operation of the 1st invention) By **** 1 invention, it is $M1 M2 1-X M3 X O3$. It sets and is M3. Since 90% or more of an element (platinum or palladium) exists in a crystal lattice, a particle makes detailed the great portion of this platinum or palladium (about 2A), and its degree of dispersion as active species, such as a catalyst, improves. Moreover, since, as for the platinum or palladium which does not exist in a crystal lattice, a particle serves as floc of about 40A size, active species, such as a catalyst, do not become. However, at **** 1 invention, since such platinum or palladium is little, there is very little this effect. Furthermore, M3 It is M3 if an element does not exist in a crystal lattice. M1 which makes a pair An element does not exist in a crystal lattice, either. M1 which does not exist in this crystal lattice An element serves as an oxide independently and is mixed as an impurity. ***** and a deer also deposit the function as active species, such as a catalyst, on the active spots, such as a catalyst, and this impurity reduces activity. However, there are also few such impurities at **** 1 invention.

[0019] (Operation of the 2nd invention) In **** 2 invention, the citric-acid complex of the metallic element which constitutes a perovskite type structure multiple oxide is formed. In order that a metal ion may connect this citric-acid complex with the carboxyl group of a citric acid, it forms the condition that the metal ion comrade approached homogeneity focusing on the citric acid. The concentration nonuniformity of a metal ion

and sedimentation are prevented to coincidence. Therefore, a metallic element becomes easy to enter into a crystal lattice at the time of baking which forms a perovskite type structure multiple oxide.

[0020] Since thermal decomposition almost removes the survival (nitric-acid root at the time of using the organic substance or a nitrate etc.) from the salt of the metallic element which is the citric acid and start raw material which check that a metallic element enters into a crystal lattice by heating a citric-acid complex above 350 degrees C among a vacuum or inert gas before baking, a metallic element can be ON in a crystal lattice smoothly. Therefore, the abundance of the metallic element in a crystal lattice increases.

[0021]

[Effect of the Invention]

(The 1st effect of the invention) In order that a crystal lattice defect may generate it moderately while the particle of platinum or palladium makes detailed the perovskite type structure multiple oxide of **** 1 invention and its degree of dispersion improves, since platinum or 90% or more of palladium exists in a crystal lattice as a metal ion, its properties, such as catalytic activity and adsorbent, improve.

[0022] (The 2nd effect of the invention) In **** 2 invention, the perovskite type structure multiple oxide excellent in the property of the **** 1 above-mentioned invention can be manufactured.

[0023]

[Example] Hereafter, the example which made this invention more concrete is explained.

[0024] (Example of the 1st invention) The perovskite type structure multiple oxide of **** 1 invention $M_1 M_2 1-X M_3 X O_3$ (the inside of a formula, and M_1 -- a lanthanum --) At least one sort in strontium, a cerium, barium, and calcium, M_2 the inside of cobalt and iron -- at least -- on the other hand -- M_3 the inside of platinum and palladium -- at least -- on the other hand -- coming out -- it is -- $X = 0.005 \leq X \leq 0.2$ -- it is -- it is shown -- having -- M_3 Platinum or 90% or more of palladium exists in a crystal lattice.

[0025] In **** 1 invention, as for platinum or palladium, the 90% or more exists in a crystal lattice. A crystal lattice defect does not generate [this abundance] at less than 90%, and properties, such as catalytic activity and adsorbent, do not improve.

[0026] In addition, the analyzing method is used in order to measure the abundance in the crystal lattice of platinum or palladium. The mixed powder which mixed the metal particles of platinum or palladium to the perovskite type structure multiple oxide which does not contain platinum or palladium is made, the suitable analytical line is chosen, the intensity ratio is measured, and it collates with the calibration curve which shows the relation between an intensity ratio and a mixing ratio, and asks for the mixing ratio of a component.

[0027] Moreover, X is set to $0.005 \leq X \leq 0.2$ among the above-mentioned formula. $M_1 M_2 1-X M_3 X O_3$ The perovskite type structure multiple oxide shown is the thing of the structure of a simple cubic lattice as an ideal grid. M_2 and M_3 It is surrounded by six O and 6 coordination is taken. M_1 It is surrounded by 12 O and 12 coordination is taken. Therefore, in order to consider as an ideal grid, it is M_2 and M_3 . It is M_2 while it has the valence which can maintain 6 coordination. M_3 It is required for the ionic radius to approximate as much as possible. $M_2 M_3$ It becomes the form where the crystal lattice was distorted according to extent from which an ionic radius differs. $M_2 M_3$ from which it receives and an ionic radius differs Distortion of crystal form becomes large as an amount increases. $M_2 M_3$ Although not uniquely decided by relation of an ionic radius, when X becomes larger than 0.2, distortion becomes large and it is M_3 . It stops entering into a crystal lattice. Therefore, the abundance in a crystal lattice does not become 90% or more. On the other hand, it is M_3 . Although X fully enters into a crystal lattice less than 0.005, since there are few amounts, effectiveness as active species, such as a practical catalyst, cannot be demonstrated.

[0028] The perovskite type structure multiple oxide of **** 1 invention can be used for the adsorbent (nitrogen-oxides adsorption treatment) of the catalysts for emission gas purification (purification of a hydrocarbon, purification of nitrogen oxides, etc.), and nitrogen oxides, or the catalyst for combustion (combustion of evaporation fuels, such as natural gas and petroleum gas, etc.) from properties, such as catalytic activity and adsorbent, improving.

[0029] In addition, when using it as a catalyst, it is desirable to carry out distributed support and to make the perovskite type structure multiple oxide of **** 1 invention into a catalyst on fireproof inorganic support, such as cordierite. In case [this] distributed support is carried out, in order to decentralize a multiple oxide high as much as possible and to support it, it is good to use PVA (polyvinyl alcohol), carbon black, etc. as a distributed medium. Moreover, alumina sol, a silica sol, a zirconia sol, etc. can be used as a dispersant or a binder. Although the amount used changes according to the purpose and a busy condition, about 3 - 15 % of the weight is good at a solid content ratio, and necessary minimum is chosen in order not to reduce catalytic activity.

[0030] (Example of the 2nd invention) By the manufacture approach of the perovskite type structure multiple oxide **** 2 invention $M_1 M_2 1-X M_3 X O_3$ (the inside of a formula, and M_1 -- a lanthanum and strontium --) At least one sort in a cerium, barium, and calcium, and M_2 Cobalt, On the other hand, it is M_3 of the iron at least. It

is at least one of platinum and the palladium. The water solution which dissolved the salt and citric acid of the metallic element which constitutes the perovskite structure multiple oxide shown is prepared (the 1st process). $X - 0.005 \leq X \leq 0.2$ -- it is -- This water solution is dried, the citric-acid complex of the above-mentioned metallic element is formed (the 2nd process), and this citric-acid complex is heated and temporary calcinated above 350 degrees C among a vacuum or inert gas (the 3rd process), and is calcinated by the oxidizing atmosphere after that (the 4th process).

[0031] In the 1st process, the water solution which dissolved the salt and citric acid of a metallic element is prepared.

[0032] As a salt of a metallic element, the form of a nitrate or acetate is good. This is because survival other than a metallic element can be decomposed by temporary baking of the 3rd process. For example, in the case of a hydrochloride, chlorine remains and properties, such as catalytic activity and adsorption activity, are affected.

[0033] For example, M1 in the above-mentioned formula As a nitrate of an element $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ and $6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ and $6\text{H}_2\text{O}$, calcium $(\text{NO}_3)_2$ 3, $4\text{H}_2\text{O}$, etc. are mentioned, and it is M1. As acetate of an element calcium $(\text{CH}_3\text{COO})_2$, $\text{Sr}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ and [$\text{La}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ and $3/2\text{H}_2\text{O}$, and] $1/2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ce}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ and H_2O , $\text{Ba}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, and H_2O , etc. are mentioned. M2 As a nitrate of an element, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ and $6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, $9\text{H}_2\text{O}$, etc. are mentioned, and it is M2. As acetate of an element, $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, $4\text{H}_2\text{O}$, etc. are mentioned. M3 As a nitrate of an element, a dinitrodiammine platinum nitrate, a dinitrodiammine palladium nitrate, etc. are mentioned. Moreover, $\text{Pt}_4(\text{NH}_3)_2$ It can be used as substitution of the above-mentioned dinitrodiammine platinum nitrate.

[0034] The salt of these metallic elements is above-mentioned formula $\text{M}_1 \text{ M}_2 1-X \text{ M}_3 \text{ X O}_3$. It considers as the blending ratio of coal which is formed.

[0035] It is good to consider as the range of 2-2.4 mols as loadings of a citric acid to the $\text{M}_1 \text{ M}_2 1-X \text{ M}_3 \text{ X O}_3$ 1 mol to form. Although complexing is enough if these loadings may become difficult [complexing] in less than two mols and 2.4 mols are exceeded, homogeneity mixing of a metallic element may become difficult.

[0036] As an approach of preparing the water solution which dissolved the salt and citric acid of a metallic element, the salt of a metallic element is dissolved in ion exchange water, and a citric acid is dissolved in another ion exchange water, for example, and there is the approach of mixing these both.

[0037] At the 2nd process, the citric-acid complex of a metallic element is formed by drying the above-mentioned water solution.

[0038] The conditions which remove moisture as these desiccation conditions in the temperature requirement which a citric-acid complex does not decompose you to be Sumiya are suitable. For example, within the limits of temperature of 2 ÷ 12 hours is [room temperature -150 degree C and time amount] good.

[0039] At the 3rd process, temporary baking of the citric-acid complex of the above-mentioned metallic element is heated and carried out above 350 degrees C among a vacuum or inert gas.

[0040] By the oxidizing atmosphere, decomposition of the survival (the organic substance, nitric-acid root, etc.) from the citric acid from a citric-acid complex and the salt of a metallic element is not promoted for the ambient atmosphere of this temporary baking. Therefore, it considers as the inside of a vacuum or inert gas. In addition, among a vacuum, since the above-mentioned decomposition is promoted rather than the inside of inert gas is more desirable.

[0041] At less than 350 degrees C, whenever [stoving temperature] will not be able to decompose thermally survival (the organic substance, nitric-acid root, etc.) from the salt of the metallic element which are a citric acid and a start raw material, but will remain. Moreover, the upper limit of whenever [stoving temperature] is good to consider as 500 degrees C. Even if it exceeds 500 degrees C, it does not interfere, but as temporary baking, even 500 degrees C is enough, and since the futility of energy and damage on the equipment for temporary baking arise, more than it is not desirable.

[0042] In addition, in case it heats, it is good to carry out a temperature up slowly from 80 degrees C. This is for the survival from [from near 130 degree C] a citric acid and the salt of a metallic element to begin to decompose, and for this decomposition to promote the temperature of this range by spending many hours. It is good to hold above 350 degrees C for about about 2 to 3 hours.

[0043] A temporary baking object is formed according to this process.

[0044] the 4th process -- the above-mentioned temporary quenching -- an adult is calcinated.

[0045] As the baking approach, although what kind of approach may be used, in order to form an oxide, it considers as the oxidizing atmosphere in which oxygen like [in atmospheric air] exists.

[0046] Moreover, as a burning temperature, the range of 700-950 degrees C is desirable. In the temperature of less than 700 degrees C, the crystal of PEROBUSKY mold structure cannot grow easily. Moreover, at the temperature exceeding 950 degrees C, in order that crystal growth may progress too much, the noble metals which have a moderate lattice defect and existed in the grid come out of a crystal lattice, or there is a

possibility that specific surface area may fall and activity may fall.

[0047] Moreover, although, as for firing time, a baking object is acquired for at least about 1 hour, a multiple oxide with the as high rate of crystallization as long duration is obtained. Therefore, 2 - 5 hours is desirable.

[0048] Hereafter, the example of this invention is explained.

[0049] (Example)

21.67g (0.05 mols) of example 1 lanthanum nitrates was dissolved in 50ml of ion exchange water. Moreover, 11.56g (0.045 mols) of cobaltous acetate was dissolved in 50ml of ion exchange water. Moreover, 21.35g (0.005 mols) was dissolved for the dinitro diamino platinum nitric acid in 30ml. Moreover, 25.22g (0.12 mols) of citric acids was dissolved in 120ml of ion exchange water. These four kinds of water solutions were mixed, and about 250ml mixed water solution was produced (the 1st process).

[0050] Evaporation to dryness was carried out over about 4 hours in the 80-degree C water bath, decompressing this mixed water solution by the evaporator, and the citric-acid complex was produced (the 2nd process).

[0051] Decompressing this citric-acid complex with a vacuum pump, (10 to 2 or less torrs) the temperature up was slowly carried out so that temperature might not rise rapidly from 80 degrees C to 400 degrees C by the heating mantle. In addition, an acetic acid and a citric acid began to decompose from near 130 degree C. Since the nitric-acid root decomposed at 250-400 degrees C and yellow gas occurred, it checked that this generating gas was exhausted and this heat treatment was completed (about 3 hours). The temporary baking object from which this removed the organic substance and a nitric-acid root was produced (the 3rd process).

[0052] After using this temporary baking object as powder, it put into the crucible and calcinated in the air ambient atmosphere in the 700-950-degree C temperature requirement for 3 hours (the 4th process).

[0053] Thereby, it is LaCo_{0.9} Pt 0.1O₃. The perovskite type structure multiple oxide of the presentation shown was manufactured.

[0054] The perovskite type structure multiple oxide of the presentation shown by LaCo_{0.8} Pt 0.2O₃ (example 2), La_{0.9} Ce_{0.1} Co_{0.98}Pt 0.02O₃ (example 3), La_{0.8} Sr_{0.2} Fe_{0.95}Pd 0.05O₃ (example 4), and Sr_{0.9} Ba_{0.1} Co_{0.85}Pd 0.15O₃ (example 5) was manufactured like two to example 5 example 1.

[0055] Example of comparison 1LaCo_{0.9} Pt 0.1O₃ Grinding mixing of 65.20g (La 2O₃, molecular weight 326) of lanthanum oxide, 21.42g (CoCO₃, molecular weight 119) of cobalt carbonate, and the 4.68g (PtO₂ and xH₂ O, Pt83.25%) of the platinum oxide was carried out with the mortar so that it might become the presentation shown. This mixed powder was put into the platinum crucible, and it calcinated for about three days at 950-1000 degrees C among air.

[0056] Example of comparison 2LaCo_{0.9} Pt 0.1O₃ A lanthanum nitrate, cobaltous acetate, dinitro diamine platinum, and about 250ml of homogeneity mixed water solutions of a citric acid were produced like the 1st process of an example 1 so that it might become the presentation shown. Next, evaporation to dryness of the water as well as an example 1 was carried out, and the citric-acid complex was produced. This citric-acid complex was heated to 300 degrees C in the vacuum, and the temporary baking object was produced. At this time, yellow gas was accepted slightly, it was a request, and it hardly decomposed but the nitric-acid root remained in the solid-state object. The temporary baking object was taken out from the vacuum furnace after cooling, it put into the crucible, and 750 degrees C was calcinated in the air ambient atmosphere for 3 hours.

[0057] Example of comparison 3LaCo_{0.9} Pt 0.1O₃ The following mixed water solutions were produced so that it might become the presentation shown. First, 21.67g (0.05 mols) of lanthanum nitrates was dissolved in 50ml of ion exchange water. Moreover, 11.56g (0.045 mols) of cobaltous acetate was dissolved in 50ml of ion exchange water. This lanthanum nitrate water solution and a cobaltous acetate water solution were mixed, and it was referred to as 100ml, and stirred with the magnetic stirrer. Moreover, addition mixing was carried out at the above-mentioned mixed water solution, and the water solution which dissolved 21.35g (0.005 mols) of dinitrodiammine platinum nitric acids in 30ml of ion exchange water was stirred succeedingly.

[0058] Next, it mixed heating the obtained mixed water solution with a magnetic stirrer with a heater, and water was evaporated. In addition, although precipitate generated and it became ununiformity mixed liquor in the middle of evaporation, evaporation to dryness of the heating was continued and carried out as it was.

[0059] Then, temporary baking of the hardening-by-drying object was carried out in 3-hour atmospheric air at 400 degrees C. At this time, yellow gas occurred and it was admitted that a nitric-acid root carried out decomposition disappearance.

[0060] 750 degrees C of this temporary baking object were further calcinated in atmospheric air for 3 hours.

[0061] The abundance in the crystal lattice of platinum and palladium was measured by the analyzing method about the baking object of the above-mentioned examples 1-4 and the examples 1-3 of a comparison. The result is shown in Table 1. moreover -- among those, examples 1 and 2, the examples 1 and 2 of a comparison, and the X diffraction chart of LaCoO₃ (what is set to X= 0 with the empirical formula of perovskite type structure) --

drawing 1 -- moreover, examples 1 and 2 and $\text{LaCo}_{0.7}\text{Pt}_{0.3}\text{O}_3$ (what is set to $X=0.3$ with the empirical formula of PEROBUSKY mold structure), and LaCoO_3 An X diffraction chart is shown in drawing 1.

[0062]

[Table 1]

		仮焼成温度 (℃)	焼成温度 (℃)	PtまたはPdの結晶 格子中の割合 (%)
実 施 例	1	450	750	90以上
	2	400	750	"
	3	350	700	"
	4	500	930	"
	5	400	800	"
比 較 例	1	仮焼成なし	975	75
	2	300	750	75
	3	400	750	65

[0063] As for this example, it turns out that platinum and 90% or more of palladium exist in a crystal lattice so that more clearly than Table 1 and drawing 1, and 2.

[0064] Furthermore, the catalyst engine performance was evaluated as follows about each baking object.

[0065] After pressurizing the powder which pulverized the baking object with the tablet making machine and making it tabular [with a thickness of about 1mm], it crushed and was made the 1-2mm pellet type. It is (a) NOX about this pellet. The purification engine performance and (b) NOX The evaluation trial of the adsorption engine performance and (c) hexane inversion engine performance was performed.

[0066] (a) NOX Purification engine performance: Movable [of the vortex-chamber type diesel power plant (2.45l.)] was carried out by the domestic 10 mode test condition, and real exhaust gas was generated. The circulation type fixed bed kept at 300 degrees C is filled up with the 2g of the 1-2mm above-mentioned pellet, the above-mentioned real exhaust gas is contacted by the 192000/time amount of space velocity, and it is NOX in an outlet. Concentration was measured with the automobile exhaust analyzer (Horiba Make). NOX before and behind pellet restoration Concentration to NOX The rate of purification was computed.

[0067] (b) NOX Adsorption engine performance: The reactor of an ordinary pressure fixed-bed circulation type was filled up with the four cc of the 1-2mm above-mentioned pellets, and it held at 200 degrees C. It is model gas (NO_2 200ppm, O_2 10%, and N_2 balance) to this reactor in 1 l/min (15000/time amount of space velocity) sink, and an outlet NO_2 Concentration was measured with the exhaust gas analyzer (Best Instruments Make).

[0068] (c) Hexane inversion engine performance : the reactor of an ordinary pressure fixed-bed circulation type was filled up with the above-mentioned pellet 7cc. Model gas (hexane (C_6H_{14}) 500ppm, 5% (O_2) of oxygen, nitrogen (N_2) balance) was contacted to this reactor with 3.3l. / min (28600/time amount of space velocity) sink, and the pellet. Quantitative analysis of a hexane was carried out by the gas chromatograph which samples appearance gas suitably in the process which carries out the temperature up of the temperature of a reaction to 350 degrees C from 150 degrees C, and has a FID detector, it came out with close gas, and the rate of hexane purification was measured from the hexane quantitative ratio of gas. Pellet temperature when this rate of hexane purification reaches to 50% was searched for.

[0069] The above (a) NOX The purification engine performance and (b) NOX The evaluation test result of the adsorption engine performance and (c) hexane inversion engine performance is shown in Table 2.

[0070]

[Table 2]

		N o x 浄化率 (%)	N o x 吸着量 (No ₂ mg/ 試料g)	ヘキサン50% 転化温度 (°C)
実 施 例	1	46	3.8	189
	2	54	5.1	162
	3	39	2.2	197
	4	37	2.7	225
	5	40	2.9	212
比 較 (1	7	1.1	262
	2	8	1.2	265
	3	3	0.7	273

[0071] It turns out that this example excels the example of a comparison in any engine performance so that more clearly than Table 2.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] The diagram showing the X diffraction result of the perovskite type structure multiple oxide in this example and the example of a comparison

[Drawing 2] The diagram showing the X diffraction result of the perovskite type structure multiple oxide in this example

[Translation done.]

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-100319

(43)公開日 平成6年(1994)4月12日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
C 0 1 G 55/00				
B 0 1 J 23/89	A	8017-4G		
	M	8017-4G		

審査請求 未請求 請求項の数2(全8頁)

(21)出願番号	特願平4-275019	(71)出願人	000003609 株式会社豊田中央研究所 愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番地の1
(22)出願日	平成4年(1992)9月18日	(71)出願人	000003207 トヨタ自動車株式会社 愛知県豊田市トヨタ町1番地
		(72)発明者	辻 龍介 愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番地の1 株式会社豊田中央研究所内
		(72)発明者	坂野 幸次 愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番地の1 株式会社豊田中央研究所内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 ペロブスカイト型構造複合酸化物およびその製造方法

(57)【要約】

【目的】 触媒活性や吸着活性等の特性が高いペロブスカイト型構造複合酸化物およびその製造方法を提供する。

【構成】 $M^1 M^2_{1-x} M^3 O_3$ (M^1 はLa、Sr、Ce、Ba、Caであり、 M^2 はCo、Feであり、 M^3 はPt、Pdである。 $0.005 \leq x \leq 0.2$)で示されるペロブスカイト型構造複合酸化物の構成金属元素の硝酸塩または酢酸塩とクエン酸との水溶液を乾燥してクエン酸錯体を形成し、該クエン酸錯体を真空中または不活性ガス中350℃以上で加熱して仮焼成体を形成し、その後該仮焼成体を酸化雰囲気中で焼成することにより、上記 M^3 金属(PtまたはPd)の90%以上が結晶格子中に存在する複合酸化物を製造する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 $M^1 M^2_{1-x} M^3_x O$ 、(式中、 M^1 はランタン、ストロンチウム、セリウム、バリウム、カルシウムのうちの少なくとも1種、 M^2 はコバルト、鉄のうちの少なくとも一方、 M^3 は白金、パラジウムのうちの少なくとも一方であり、 X は0.005 $\leq X \leq$ 0.2である)で示されるペロブスカイト型構造複合酸化物において、

上記式中の M^3 の元素は、その90%以上が結晶格子中に存在することを特徴とするペロブスカイト型構造複合酸化物。

【請求項2】 $M^1 M^2_{1-x} M^3_x O$ 、(式中、 M^1 はランタン、ストロンチウム、セリウム、バリウム、カルシウムのうちの少なくとも1種、 M^2 はコバルト、鉄のうちの少なくとも一方、 M^3 は白金、パラジウムのうちの少なくとも一方であり、 X は0.005 $\leq X \leq$ 0.2である)で示されるペロブスカイト型構造複合酸化物を構成する金属元素の塩とクエン酸とを溶解した水溶液を調製する第1工程と、

上記水溶液を乾燥することにより上記金属元素とクエン酸との錯体を形成する第2工程と、

上記錯体を真空中または不活性ガス中350℃以上で加熱することにより仮焼成する第3工程と、

上記仮焼成体を酸化雰囲気中で焼成することによりペロブスカイト型構造複合酸化物を形成する第4工程とよりなることを特徴とするペロブスカイト型構造複合酸化物の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、排ガス浄化用触媒、天然ガス等の燃焼用触媒、あるいは窒素酸化物等の有害物質の吸着剤等に利用することができるペロブスカイト型構造複合酸化物およびその製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】内燃機関あるいは工場等より排出される排ガス中に含まれる窒素酸化物、炭化水素、一酸化炭素等の有害物質を酸化・還元等により除去する触媒、天然ガス、合成ガス等の燃焼用触媒あるいは窒素酸化物等の有機物質の吸着剤等には、白金、パラジウム等の貴金属元素が有効であるとされている。

【0003】最近では、上記貴金属元素をペロブスカイト型構造の結晶中に含ませたものが注目されている。このペロブスカイト型構造とは、複合酸化物に見られる結晶形態の一形態である。

【0004】貴金属元素をこの構造の結晶格子中に含ませると貴金属粒子が微細化して分散度が向上し、さらに、触媒活性、吸着活性に寄与する格子欠陥が適度に生成するため、貴金属元素の触媒活性、吸着活性等の特性が向上する。

【0005】従来、このような特性を有するペロブスカイト型構造複合酸化物としては、化学式 $M^1 M^2_{1-x} M^3_x O$ 、(式中、 M^1 はランタン、セリウム等の希土類元素、 M^2 はコバルト、鉄、アルミニウム、 M^3 は貴金属元素である)で示される構造のものが提案されている(特開昭50-83295号公報、特開平2-169033号公報、特開平3-131342号公報、特開平3-200058号公報)。

【0006】例えば、このペロブスカイト型構造複合酸化物よりなる触媒は、ある程度の排ガス中の有害物質を除去することができる。しかし、近年環境汚染の問題が深刻化していることよりさらに排ガスの浄化基準が厳しくなり、従来のこの種触媒では浄化活性が不十分である。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】そこで、本発明者らは、その原因を解明するために、従来のペロブスカイト型構造複合酸化物について、特に貴金属元素の結晶格子中での存在形態を検討した。

【0008】それによると、従来のものでは、ペロブスカイト型構造の結晶格子中に含まれる貴金属元素の量が85%以下と少ないことが判明した。貴金属元素が結晶格子中に存在する割合が低いと、結晶格子中に入らなかった貴金属元素の粒子が微細化せず、約40Åサイズの凝集体となる。そのため、複合酸化物中における貴金属元素の分散度が増加せず、触媒活性等の特性が向上しない。

【0009】本発明者らは、さらに検討を重ね、上記結晶格子中の貴金属元素の存在形態が複合酸化物の調製と関係すると考え、複合酸化物の製造方法についても着目した。

【0010】従来の複合酸化物の製造は、(a)上記ペロブスカイト型構造の化学式を構成する金属元素の金属単体、または酸化物、水酸化物、金属塩を出発原料として、これらの粉末を混合し、その後焼成する方法、あるいは(b)上記金属元素の硝酸塩の混合水溶液を触媒担体に含浸させ、その後熱処理する方法、(c)上記金属元素の塩(硝酸塩または酢酸塩)にクエン酸を加えた混合溶液を用いてクエン酸錯体を形成し、その後焼成する方法等により行われている。

【0011】(a)の粉末混合の場合、混合が不十分となるため、構成元素が均一に分散することが困難となる。従って、貴金属元素が結晶格子中に存在する割合が増加せず、最高でも85%程度となる。

【0012】また、(b)の金属元素の硝酸塩の混合水溶液を用いる場合、該水溶液中で金属イオンが不安定となり、重い元素と軽い元素との濃度ムラや沈降が生じる。そのため、触媒担体に含浸した後の乾燥工程で貴金属元素の不均一化が生じ、焼成時の結晶化率が低下する。

また、貴金属元素が結晶格子中に存在する割合も低

下してしまう。

【0013】また、(c)の金属元素のクエン酸錯体を形成する場合、クエン酸錯体を形成して焼成するまでにクエン酸錯体を加熱分解するために真空中200～300℃で加熱している。しかし、この加熱が不十分であるため、出発原料である金属元素の塩(硝酸塩または酢酸塩)が残存してしまう。そのため、結晶化前の金属イオンの拡散がスムーズに行われず、貴金属元素が結晶格子中に存在する割合が低下してしまう。

【0014】このように、従来のペロブスカイト型構造の複合酸化物は、貴金属元素の結晶格子中での存在形態に問題があり、触媒に使用した場合の触媒活性、吸着活性等の特性が向上しない。

【0015】本発明は、上記従来技術の問題点に鑑みなされたものであり、触媒活性や吸着活性等の特性に優れたペロブスカイト型構造複合酸化物およびその製造方法を提供することを目的とする。

【0016】

【課題を解決するための手段】

(第1発明の構成) 本発明のペロブスカイト型構造複合酸化物(第1発明とする)は、 $M^1 M^{2-x} M^3_x O_3$ (式中、 M^1 はランタン、ストロンチウム、セリウム、バリウム、カルシウムのうちの少なくとも1種、 M^2 はコバルト、鉄のうちの少なくとも一方、 M^3 は白金、パラジウムのうちの少なくとも一方であり、 X は0.005≤ X ≤0.2である)で示されるペロブスカイト型構造複合酸化物において、上記式中の M^3 の元素は、その90%以上が結晶格子中に存在することを特徴とするものである。

【0017】(第2発明の構成) 本発明のペロブスカイト型構造複合酸化物の製造方法(第2発明とする)は、 $M^1 M^{2-x} M^3_x O_3$ (式中、 M^1 はランタン、ストロンチウム、セリウム、バリウム、カルシウムのうちの少なくとも1種、 M^2 はコバルト、鉄のうちの少なくとも一方、 M^3 は白金、パラジウムのうちの少なくとも一方であり、 X は0.005≤ X ≤0.2である)で示されるペロブスカイト型構造複合酸化物を構成する金属元素の塩とクエン酸とを溶解した水溶液を調製する第1工程と、上記水溶液を乾燥することにより上記金属元素とクエン酸との錯体を形成する第2工程と、上記錯体を真空中または不活性ガス中350℃以上で加熱することにより仮焼成する第3工程と、上記仮焼成体を酸化雰囲気中で焼成することによりペロブスカイト型構造複合酸化物を形成する第4工程とよりなることを特徴とするものである。

【0018】

【作用】

(第1発明の作用) 本第1発明では、 $M^1 M^{2-x} M^3_x O_3$ において M^3 の元素(白金またはパラジウム)の90%以上が結晶格子中に存在するため、該白金または

パラジウムの大部分は粒子が微細化(約2Å)し、触媒等の活性種としての分散度が向上する。また、結晶格子中に存在しない白金またはパラジウムは粒子が約40Åサイズの凝集体となるため、触媒等の活性種とはならない。しかし、本第1発明ではこのような白金またはパラジウムが少量であるためこの影響は極めて少ない。さらに、 M^1 の元素が結晶格子中に存在しないと、 M^1 と対をなす M^2 の元素も結晶格子中に存在しない。この結晶格子中に存在しない M^1 の元素は単独に酸化物となって不純物として混入する。この不純物は触媒等の活性種としての機能を呈さず、しかも触媒等の活性点上に堆積して活性を低下させる。しかし、本第1発明ではこのような不純物も少ない。

【0019】(第2発明の作用) 本第2発明では、ペロブスカイト型構造複合酸化物を構成する金属元素のクエン酸錯体を形成する。このクエン酸錯体は、クエン酸のカルボキシル基に金属イオンが連結するため、クエン酸を中心に金属イオン同志が均一に接近した状態を形成する。同時に金属イオンの濃度ムラや沈降を防止する。そのため、ペロブスカイト型構造複合酸化物を形成する焼成時に金属元素が結晶格子中に入りやすくなる。

【0020】焼成の前にクエン酸錯体を真空中または不活性ガス中350℃以上で加熱することにより、金属元素が結晶格子中に入ることを阻害するクエン酸および出発原料である金属元素の塩からの残存物(有機物、あるいは例えば硝酸塩を使用した場合の硝酸根等)を加熱分解によりほとんど除去するため、金属元素がスムーズに結晶格子中に入ることができる。従って、結晶格子中の金属元素の存在割合が増加する。

【0021】

【発明の効果】

(第1発明の効果) 本第1発明のペロブスカイト型構造複合酸化物は、白金またはパラジウムの90%以上が金属イオンとして結晶格子中に存在するため、白金またはパラジウムの粒子が微細化し分散度が向上するとともに結晶格子欠陥が適度に生成するため、触媒活性、吸着性等の特性が向上する。

【0022】(第2発明の効果) 本第2発明では、上記本第1発明の特性に優れたペロブスカイト型構造複合酸化物を製造することができる。

【0023】

【実施例】以下、本発明をより具体的に示した具体例を説明する。

【0024】(第1発明の具体例) 本第1発明のペロブスカイト型構造複合酸化物は、 $M^1 M^{2-x} M^3_x O_3$ (式中、 M^1 はランタン、ストロンチウム、セリウム、バリウム、カルシウムのうちの少なくとも1種、 M^2 はコバルト、鉄のうちの少なくとも一方、 M^3 は白金、パラジウムのうちの少なくとも一方であり、 X は0.005≤ X ≤0.2である)で示され、 M^3 の白金またはパ

ラジウム、セリウム、バリウム、カルシウムのうちの少なくとも1種、 M^1 はコバルト、鉄のうちの少なくとも一方、 M^2 は白金、パラジウムのうちの少なくとも一方であり、 X は $0.005 \leq X \leq 0.2$ である)で示されるペロブスカイト構造複合酸化物を構成する金属元素の塩とクエン酸とを溶解した水溶液を調製し(第1工程)、該水溶液を乾燥して上記金属元素のクエン酸錯体を形成し(第2工程)、該クエン酸錯体を真空中または不活性ガス中 350°C 以上で加熱・仮焼成し(第3工程)、その後酸化雰囲気中で焼成する(第4工程)。

【0025】本第1発明において、白金またはパラジウムはその90%以上が結晶格子中に存在する。該存在量が90%未満では、結晶格子欠陥が生成せず、触媒活性、吸着性等の特性が向上しない。

【0026】なお、白金またはパラジウムの結晶格子中の存在量を測定するには、X線回折分析法を用いる。白金またはパラジウムを含まないペロブスカイト型構造複合酸化物に白金またはパラジウムの金属粒子を混合した混合粉末を作り、適当な分析線を選んでその強度比を測定し、強度比と混合比との関係を示す検量線と照合して成分の混合比を求める。

【0027】また、上記式中、 X は $0.005 \leq X \leq 0.2$ とする。 $M^1 M^{1-x} M^2_x O_3$ で示されるペロブスカイト型構造複合酸化物は理想格子として単純立方格子の構造のものである。 M^1 、 M^2 は6個のOに囲まれ6配位をとる。 M^1 は12個のOに囲まれ12配位をとる。従って、理想格子とするには、 M^1 、 M^2 は6配位が保てるような原子価を持つと同時に M^1 と M^2 のイオン半径ができるだけ近似していることが必要である。 M^1 と M^2 のイオン半径が異なる程度に応じて結晶格子が歪んだ形になる。 M^1 に対してイオン半径の異なる M^2 の量が増加するにつれて結晶形の歪みが大きくなる。 M^1 と M^2 のイオン半径の関係によって一義的に決まらないが、 X が0.2より大きくなると、歪みが大きくなり、 M^2 が結晶格子中に入らなくなる。そのため、結晶格子中の存在量が90%以上にはならない。一方、 M^1 は X が0.005未満でも十分に結晶格子中に入るが、量が少ないため実用上の触媒等の活性種としての効果が発揮できない。

【0028】本第1発明のペロブスカイト型構造複合酸化物は、触媒活性や吸着性等の特性が向上していることより、排ガス浄化用触媒(炭化水素の浄化、窒素酸化物の浄化等)、窒素酸化物の吸着剤(窒素酸化物吸着除去)、あるいは燃焼用触媒(天然ガス、石油ガス等の気化燃料等の燃焼)等に利用することができる。

【0029】なお、触媒として使用する場合、本第1発明のペロブスカイト型構造複合酸化物をコージエライト等の耐火性無機担体上に分散担持して触媒とするのが好ましい。この分散担持する際、複合酸化物をできるだけ高分散化して担持するため、分散媒体としてPVA(ポリビニルアルコール)やカーボンブラック等を使用するのがよい。また、分散剤や結合剤として、アルミナゾル、シリカゾル、ジルコニアゾル等が使用できる。その使用量は目的、使用状態に応じて変わるが、固形分比で3~15重量%程度がよく、触媒活性を低下させないため必要最小限を選択する。

【0030】(第2発明の具体例)本第2発明のペロブスカイト型構造複合酸化物の製造方法では、 $M^1 M^{1-x} M^2_x O_3$ (式中、 M^1 はランタン、ストロンチウ

ム、セリウム、バリウム、カルシウムのうちの少なくとも1種、 M^1 はコバルト、鉄のうちの少なくとも一方、 M^2 は白金、パラジウムのうちの少なくとも一方であり、 X は $0.005 \leq X \leq 0.2$ である)で示されるペロブスカイト構造複合酸化物を構成する金属元素の塩とクエン酸とを溶解した水溶液を調製し(第1工程)、該水溶液を乾燥して上記金属元素のクエン酸錯体を形成し(第2工程)、該クエン酸錯体を真空中または不活性ガス中 350°C 以上で加熱・仮焼成し(第3工程)、その後酸化雰囲気中で焼成する(第4工程)。

【0031】第1工程において、金属元素の塩とクエン酸とを溶解した水溶液を調製する。

【0032】金属元素の塩としては、硝酸塩または酢酸塩の形がよい。これは、第3工程の仮焼成で金属元素以外の残存物を分解できるためである。例えば、塩酸塩の場合、塩素が残存して触媒活性や吸着活性等の特性に影響を与える。

【0033】例えば、上記式における M^1 の元素の硝酸塩としては、 $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 等が挙げられ、また、 M^1 の元素の酢酸塩としては、 $\text{La}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot 3/2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Sr}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Ce}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Ba}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 等が挙げられる。 M^2 の元素の硝酸塩としては、 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 等が挙げられ、また、 M^2 の元素の酢酸塩としては、 $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 等が挙げられる。 M^2 の元素の硝酸塩としては、ジニトロジアンミン白金硝酸塩、ジニトロジアンミンパラジウム硝酸塩等が挙げられる。また、 $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{OH})_2$ も上記ジニトロジアンミン白金硝酸塩の代用として使用することができる。

【0034】これら金属元素の塩は上記式 $M^1 M^{1-x} M^2_x O_3$ を形成するような配合割合とする。

【0035】クエン酸の配合量としては、形成する $M^1 M^{1-x} M^2_x O_3$ 1モルに対して2~2.4モルの範囲とするのがよい。該配合量が2モル未満では錯体形成が困難となる場合があり、2.4モルを越えると錯体形成は十分であるが、金属元素の均一混合が困難となる場合がある。

【0036】金属元素の塩とクエン酸とを溶解した水溶液を調製する方法としては、例えば、金属元素の塩をイオン交換水に溶解し、また、別のイオン交換水にクエン酸を溶解し、この両者を混合する方法がある。

【0037】第2工程では、上記水溶液を乾燥することにより金属元素のクエン酸錯体を形成する。

【0038】該乾燥条件としては、クエン酸錯体が分解しない温度範囲ですみやかに水分を除去する条件が適する。例えば、温度は室温~ 150°C 、時間は2~12時

間の範囲内がよい。

【0039】第3工程では、上記金属元素のクエン酸錯体を真空中または不活性ガス中350℃以上で加熱して仮焼成する。

【0040】この仮焼成の雰囲気は酸化雰囲気では、クエン酸錯体からのクエン酸および金属元素の塩からの残存物(有機物、硝酸根等)の分解が促進されない。そのため、真空中または不活性ガス中とする。なお、真空中の方が不活性ガス中よりも上記分解が促進されるので好ましい。

【0041】加熱温度が350℃未満では、クエン酸および出発原料である金属元素の塩からの残存物(有機物、硝酸根等)を加熱分解できず残存してしまう。また、加熱温度の上限は500℃とするのがよい。500℃を越えても差し支えないが、仮焼成としては500℃までで十分であり、それ以上はエネルギーのムダや仮焼成用装置の損傷が生じるので好ましくない。

【0042】なお、加熱する際、80℃からゆっくり昇温するのがよい。これは、130℃付近からクエン酸および金属元素の塩からの残存物が分解しはじめ、この範囲の温度を時間をかけることにより該分解が促進するためである。350℃以上では約2～3時間ほど保持するのがよい。

【0043】この工程により仮焼成体を形成する。

【0044】第4工程では、上記仮焼成体を焼成する。

【0045】焼成方法としては、どのような方法でもよいが、酸化物を形成するため大気中のような酸素が存在する酸化雰囲気とする。

【0046】また、焼成温度としては、700～950℃の範囲が好ましい。700℃未満の温度においてはペロブスカイト型構造の結晶が成長しにくい。また、950℃を越える温度では、結晶成長が進み過ぎるため、適度な格子欠陥を有して格子内に存在していた貴金属が結晶格子外へ出てしまったり、比表面積が低下して活性が低下するおそれがある。

【0047】また、焼成時間は1時間程度でも焼成体を得られるが、長時間ほど結晶化率の高い複合酸化物が得られる。そのため、2～5時間が好ましい。

【0048】以下、本発明の実施例を説明する。

【0049】(実施例)

実施例1

硝酸ランタン21.67g(0.05モル)をイオン交換水50mlに溶解した。また、酢酸コバルト11.56g(0.045モル)をイオン交換水50mlに溶解した。また、ジニトロジアミノ白金硝酸を21.35g(0.005モル)を30mlに溶解した。また、クエン酸25.22g(0.12モル)をイオン交換水120mlに溶解した。これら4種類の水溶液を混合し、約250mlの混合水溶液を作製した(第1工程)。

【0050】この混合水溶液をエバポレータで減圧しな

がら80℃の湯浴中で約4時間かけて蒸発乾固させ、クエン酸錯体を作製した(第2工程)。

【0051】このクエン酸錯体を真空ポンプで減圧(10⁻²torr以下)しながらマントルヒータにより80℃から400℃まで温度が急激に上昇しないようにゆっくり昇温した。なお、130℃付近から酢酸とクエン酸とが分解しはじめた。250～400℃で硝酸根が分解し黄色のガスが発生するので、この発生ガスがなくなることを確認してこの熱処理を完了した(約3時間)。これにより有機物および硝酸根を除去した仮焼成体を作製した(第3工程)。

【0052】この仮焼成体を粉末にした後、るつぼに入れて空気雰囲気中で700～950℃の温度範囲で3時間焼成した(第4工程)。

【0053】これにより、LaCo_{0.9}, Pt_{0.1}O₃で示される組成のペロブスカイト型構造複合酸化物を製造した。

【0054】実施例2～5

実施例1と同様にして、LaCo_{0.9}, Pt_{0.1}O₃、(実施例2)、La_{0.9}, Ce_{0.1}Co_{0.9}, Pt_{0.1}O₃、(実施例3)、La_{0.9}, Sr_{0.1}Fe_{0.9}, Pd_{0.1}O₃、(実施例4)、Sr_{0.9}, Ba_{0.1}Co_{0.9}, Pd_{0.1}O₃、(実施例5)で示される組成のペロブスカイト型構造複合酸化物を製造した。

【0055】比較例1

LaCo_{0.9}, Pt_{0.1}O₃で示される組成となるように、酸化ランタン(La₂O₃、分子量326)65.20g、炭酸コバルト(CoCO₃、分子量119)21.42g、および酸化白金(PtO₂・xH₂O、Pt83.25%)4.68gを乳鉢で粉碎混合した。この混合粉末を白金るつぼに入れ、空气中950～1000℃で約3日間焼成した。

【0056】比較例2

LaCo_{0.9}, Pt_{0.1}O₃で示される組成となるように、実施例1の第1工程と同様にして硝酸ランタン、酢酸コバルト、ジニトロジアミン白金、およびクエン酸の均一混合水溶液約250mlを作製した。次に、実施例1と同様にして水を蒸発乾固させ、クエン酸錯体を作製した。このクエン酸錯体を真空中で300℃まで加熱して仮焼成体を作製した。このとき、黄色のガスがわずかに認められたのみであり、硝酸根はほとんど分解せず固体物中に残存していた。冷却後、仮焼成体を真空炉から取り出し、るつぼに入れて空気雰囲気中で750℃、3時間焼成した。

【0057】比較例3

LaCo_{0.9}, Pt_{0.1}O₃で示される組成となるように以下の混合水溶液を作製した。まず、硝酸ランタン21.67g(0.05モル)をイオン交換水50mlに溶解した。また、酢酸コバルト11.56g(0.045モル)をイオン交換水50mlに溶解した。この硝酸

ランタン水溶液と酢酸コバルト水溶液とを混合して100mlとし、マグネチックスターラーでかきまぜた。また、ジニトロジアンミン白金硝酸21.35g(0.005モル)をイオン交換水30mlに溶解した水溶液を上記混合水溶液に添加混合して引き続きかきまぜた。

【0058】次に、得られた混合水溶液をヒータ付きマグネチックスターラーで加熱しながら混合して水を蒸発させた。なお、蒸発途中では沈殿物が生成し、不均一混合液となったが、そのまま加熱を続け蒸発乾固させた。

【0059】その後、乾固物を400℃で3時間大気中10で仮焼成した。このとき、黄色ガスが発生し、硝酸根が分解消失するのが認められた。

【0060】この仮焼成体をさらに大気中で750℃、*

* 3時間焼成した。

【0061】上記実施例1～4および比較例1～3の焼成体についてX線回折分析法により白金、パラジウムの結晶格子中の存在量を測定した。その結果を表1に示す。また、そのうち、実施例1、2、比較例1、2、および LaCoO_3 、(ペロブスカイト型構造の組成式で $X=0$ となるもの)のX線回折チャートを図1に、また、実施例1、2、および $\text{LaCoO}_{0.7}\text{Pt}_{0.3}\text{O}_3$ 、(ペロブスカイト型構造の組成式で $X=0.3$ となるもの)、 LaCoO_3 のX線回折チャートを図1に示す。

【0062】

【表1】

		仮 焼 成 温 度 (℃)	焼成温度 (℃)	P t または P d の 結 晶 格 子 中 の 割 合 (%)
実 施 例	1	4 5 0	7 5 0	9 0 以上
	2	4 0 0	7 5 0	"
	3	3 5 0	7 0 0	"
	4	5 0 0	9 3 0	"
	5	4 0 0	8 0 0	"
比 較 例	1	仮焼成なし	9 7 5	7 5
	2	3 0 0	7 5 0	7 5
	3	4 0 0	7 5 0	6 5

【0063】表1および図1、2より明らかなように、本実施例は白金、パラジウムの90%以上が結晶格子中存在することが分かる。

【0064】さらに、各焼成体について、以下のように触媒性能を評価した。

【0065】焼成体を粉碎した粉末を錠剤成形機で加圧して厚さ約1mmの板状にした後、破碎して1～2mmのペレット状にした。このペレットについて(a) NO_x 浄化性能、(b) NO_x 吸着性能、および(c)ヘキサン転化性能の評価試験を行った。

【0066】(a) NO_x 浄化性能：渦流室式ディーゼルエンジン(2.451)を国内10モード試験条件で可動させ、実排ガスを発生させた。300℃に保った流通式固定床に1～2mmの上記ペレットを2g充填し、空間速度192000/時間で上記実排ガスを接触さ

せ、出口で NO_x 濃度を自動車排ガス分析計((株)堀場製作所製)で測定した。ペレット充填前後の NO_x 濃度から NO_x 浄化率を算出した。

【0067】(b) NO_x 吸着性能：常圧固定床流通式の反応器に1～2mmの上記ペレットを4cc充填し、200℃に保持した。この反応器にモデルガス(NO_2 200ppm、 O_2 10%、 N_2 バランス)を1l/min(空間速度15000/時間)流し、出口で NO_2 濃度を排ガス分析計((株)ベスト測器製)で測定した。

【0068】(c)ヘキサン転化性能：常圧固定床流通式の反応器に上記ペレット7ccを充填した。この反応器にモデルガス(ヘキサン(C_6H_{14}) 500ppm、酸素(O_2) 5%、窒素(N_2) バランス)を3.3l/min(空間速度28600/時間)流し、ペレット

11

と接触させた。反応の温度を150℃から350℃に昇温する過程で適宜出ガスをサンプリングしてFID検出器を有するガスクロマトグラフでヘキサンの定量分析を行い、入ガスと出ガスのヘキサン量比からヘキサン浄化率を測定した。このヘキサン浄化率が50%に達したときのペレット温度を求めた。

*

12

*【0069】上記(a) NO_x 浄化性能、(b) NO_x 吸着性能、および(c) ヘキサン転化性能の評価試験結果を表2に示す。

【0070】

【表2】

		NO _x 浄化率 (%)	NO ₂ 吸着量 (NO ₂ mg/ 試料g)	ヘキサン50% 転化温度(℃)
実 施 例	1	46	3.8	189
	2	54	5.1	162
	3	39	2.2	197
	4	37	2.7	225
	5	40	2.9	212
比 較 例	1	7	1.1	262
	2	8	1.2	265
	3	3	0.7	273

【0071】表2より明らかなように、本実施例の方がいずれの性能も比較例より優れていることが分かる。

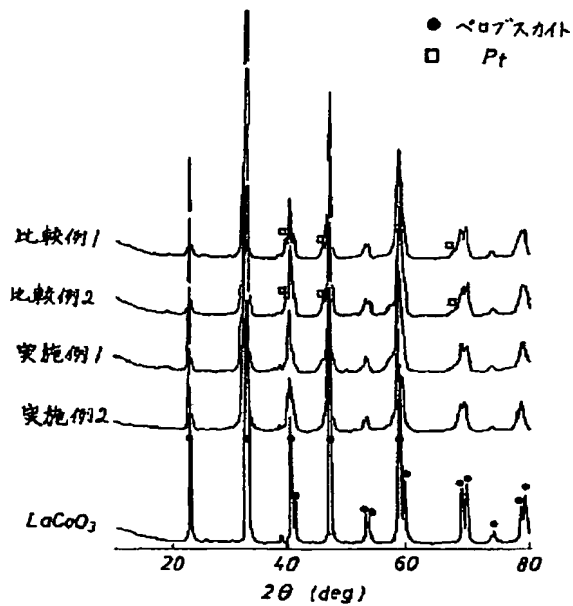
【図面の簡単な説明】

【図1】本実施例および比較例におけるペロブスカイト

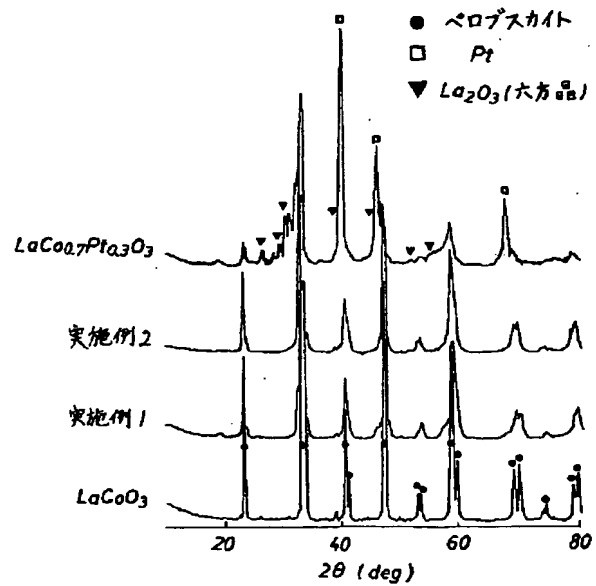
型構造複合酸化物のX線回折結果を示す線図

30 【図2】本実施例におけるペロブスカイト型構造複合酸化物のX線回折結果を示す線図

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 杉浦 正治
愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番
地の1 株式会社豊田中央研究所内

(72)発明者 植野 秀章
愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動
車株式会社内
(72)発明者 水野 達司
愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動
車株式会社内